

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 36 17 306 A1**

②1 Aktenzeichen: P 36 17 306.1
②2 Anmeldetag: 23. 5. 86
④3 Offenlegungstag: 27. 11. 86

⑤1 Int. Cl. 4:
B01F 17/00
B 01 F 17/02
A 61 K 7/50
C 11 D 1/86

DE 3617306 A1

⑤1 // B01D 9/00

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
23.05.85 JP P 60-109434

⑦1 Anmelder:
Lion Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
Henkel, G., Dr.phil.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzle, W.,
Dipl.-Ing.; Kottmann, D., Dipl.-Ing, Pat.-Anw., 8000
München

⑦2 Erfinder:
Yamamoto, Hisasi, Tokio/Tokio, JP; Kinoshita,
Mototaka, Funabashi, Chiba, JP; Konisi, Syoji,
Chiba, JP

⑤6 Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:
DE-OS 33 17 909

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Perliermitteldispersion

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Perliermitteldispersion, bei welcher man

1. eine durch Erwärmen homogen gemachte hochkonzentrierte wäßrige Lösung mit 6-45 Gew.-% eines Fettsäureglykolesters und 15-60% eines Netzmittels zu einer niedrigkonzentrierten Dispersion mit - in dispergiertem Zustand befindlichen - 0,1-5 Gew.-% eines Fettsäureglykolesters zugibt und
2. das Gemisch zum Wachsen bzw. zur Vergrößerung des in der niedrigkonzentrierten Dispersion enthaltenen Perliermittels altert.

DE 3617306 A1

1

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten
Perliermitteldispersion, dadurch gekennzeichnet, daß
man
- 10 1. eine durch Erwärmen homogen gemachte hochkonzentrierte wäßrige Lösung mit 6 - 45 Gew.-% eines Fettsäureglykolesters und 15 - 60% eines Netzmittels zu einer niedrigkonzentrierten Dispersion mit - in dispergiertem Zustand befindlichen - 0,1 - 5 Gew.-% eines Fettsäureglykolesters zugibt und
- 15 2. das Gemisch zum Wachsen bzw. zur Vergrößerung des in der niedrigkonzentrierten Dispersion enthaltenen Perliermittels altert.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Fettsäureglykolesters in der niedrigkonzentrierten Dispersion 0,5 - 3 Gew.-% beträgt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Fettsäureglykolester der allgemeinen Formel:
- $$\text{XO} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O} \text{---} \text{COR} \quad (\text{I})$$
- 30 worin X für ein Wasserstoffatom oder eine C₁₄- bis C₂₄-Acylgruppe steht, R eine C₁₃- bis C₂₃-Alkylgruppe darstellt und n = 1 bis 3, entspricht.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigkonzentrierte Dispersion 3 - 35 Gew.-%

1 eines anionischen, nicht-ionischen und/oder ampholyti-
schen Netzmittels enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
5 daß die niedrigkonzentrierte Dispersion 0,1 - 10 Gew.-%
eines Keimbildners enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Alterung bei einer Temperatur durchführt,
10 die unter dem Fließpunkt des Fettsäureglykolesters
liegt, jedoch ein gleichförmiges Kristallwachstum
zuläßt.

15

20

25

30

35

Henkel, Feiler, Hänzeler & Partner

3617306

3

Patentanwälte

Dipl.-Ing. G. Henkel
Dipl.-Ing. H. Feiler
Dipl.-Ing. W. Hänzeler
Dipl.-Ing. D. Kottmann

Mohistraße 37
D-8000 München 80

Tele 089/982085-87
Telex 529802 hinkl d
Telefax (Gr 2+3)
089/981426
Telegramm ellipsoid

LN-5531-DE

LION CORPORATION,
Tokyo, Japan

Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Perliermitteldispersion

+ 4

BESCHREIBUNG

1

5

"Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Perliermitteldispersion"

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Perliermitteldispersion, die unter Erhöhung ihres Handelswerts beispielsweise in Shampoos, Permarkur (Spülmitteln), Kosmetika und Wasch- und Reinigungsmitteln Verwendung finden kann.

15

Es ist allgemein üblich, den Handelswert von beispielsweise Shampoos dadurch zu erhöhen, daß man ihnen einen Perlglanz verleiht. Bisher wurden zu diesem Zweck in flüssigen Massen, z.B. Shampoos, anorganische Substanzen, wie Fischschuppenguanine und Glimmerflocken verwendet. Heutzutage werden als Perliermittel Fettsäureglykolester verwendet.

20

Aus der JP-OS 47-804 sind Perliermittel in Form von Kombinationen aus Fettsäureglykolestern und Fettsäuremonoalkylolamiden bekannt. Beide Bestandteile besitzen jedoch einen hohen Fließpunkt bei lediglich geringem Unterschied zwischen den Fließpunkten beider Substanzen. Wenn folglich diese beiden Bestandteile in erschmolzenem Zustand miteinander gemischt und dann abgekühlt werden, stellt sich der gewünschte Perlglanz nicht ein. Aus diesem Grund muß man zur Gewinnung einer homogenen Lösung eine große Menge Wasser und Netzmittel verwenden, weswegen man kein hochkonzentriertes Perliermittel herstellen kann. Wenn man ferner ein Perliermittel hoher

30

35

- 1 Konzentration herstellen will, wird auch die Viskosität
extrem hoch, so daß dessen Einarbeiten und gleichmäßiges
Einmischen in ein Shampoo bei Raumtemperatur Schwierig-
keiten bereitet.
- 5
- Aus der JP-OS 58-216728 ist es bekannt, daß man konzen-
trierte Perliermitteldispersionen erhält, wenn man
Alkylschwefelsäureestersalze oder Polyoxyalkylschwefel-
säureestersalze, Fettsäuredialkylolamide und Wasser als
10 Lösungsmittel in dem speziellen Bereich in Kombination
mit Fettsäureglykolestern verwendet. Gemäß diesen Lehren
erhält man jedoch keine Perliermittel mit schönem Perl-
glanz, da die Kristallteilchengrößenverteilung der Fett-
säureglykolester breit ist und die Kristalle eine un-
15 gleichmäßige Form aufweisen.
- Aus der JP-OS 57-51799 ist bekannt, daß sich durch Zusatz
eines Keimbildners - unter gesteuerter Temperatur - zu
einer gleichmäßigen Lösung eines erschmolzenen Fettsäure-
20 glykolesters in einer wäßrigen Netzmittellösung flüssige
Netzmittelmassen mit Perlglanz herstellen lassen. Bei
Durchführung dieser Maßnahmen erhält man zwar Perlmittel
enger Teilchengrößenverteilung und guten Perlglanzes,
es bereitet jedoch Schwierigkeiten, das Perliermittel
25 in den Massen in hoher Konzentration unterzubringen.
Folglich kann man letzteres Verfahren nicht dazu be-
nutzen, zunächst eine konzentrierte Perliermitteldis-
persion herzustellen und diese dann beispielsweise
einem Shampoo einzuverleiben. Man muß vielmehr im Rahmen
30 des Verfahrens zur Herstellung von beispielsweise einem
Shampoo eine Kristallisationsstufe für das Perliermittel
einschalten.
- Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung
35 der geschilderten Schwierigkeiten ein Verfahren zur Her-

1 stellung einer hochkonzentrierten Perliermitteldispersion
zu schaffen, die nach dem Einarbeiten in beispielsweise
ein Shampoo oder Wasch- und Reinigungsmittel diesem einen
schönen Perlglanz verleiht.

5

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Her-
stellung einer hochkonzentrierten Perliermitteldispersion,
welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

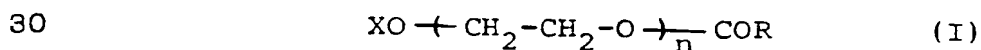
- 10 1. eine durch Erwärmen homogen gemachte hochkonzentrierte
wäßrige Lösung mit 6 - 45 Gew.-% eines Fettsäure-
glykolesters und 15 - 60% eines Netzmittels zu
einer niedrigkonzentrierten Dispersion mit - in
dispergiertem Zustand befindlichen - 0,1 - 5 Gew.-%
eines Fettsäureglykolesters zugibt und
- 15 2. das Gemisch zum Wachsen bzw. zur Vergrößerung des
in der niedrigkonzentrierten Dispersion enthaltenen
Perliermittels altert.

20 Die niedrigkonzentrierte Dispersion enthält - in disper-
giertem Zustand - 0,1 - 5, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-%
eines Fettsäureglykolesters, der bei Raumtemperatur in
Form eines Feststoffs vorliegt. Wenn die Konzentration
des Fettsäureglykolesters in der niedrigkonzentrierten
25 Dispersion unter 0,1 Gew.-% oder über 5 Gew.-% liegt,
wird die Streuung der Teilchengrößen des Perliermittels
in der gebildeten hochkonzentrierten Perliermitteldis-
persion groß, wodurch der Perlglanz verloren geht. Der
Fettsäureglykolester in der niedrigkonzentrierten Dis-
30 persion wirkt als Keim für das Perliermittel und wächst
in der abschließenden Stufe nach Zugabe einer hoch-
konzentrierten Fettsäureglykolesterlösung durch Alte-
rung zu dem gewünschten Perliermittel einer großen Teil-
chengröße.

35

1 Die niedrigkonzentrierte Dispersion des Fettsäureglykol-
 esters erhält man beispielsweise nach dem aus der
 JP-CS 57-51799 bekannten Verfahren. Hierbei wird ein
 Fettsäureglykolester zunächst durch Erwärmen in einer
 5 wäßrigen Netzmittellösung in Lösung gebracht. Hierbei
 erhält man eine gleichmäßige oder homogene Lösung. Die
 erhaltene Lösung wird dann auf eine Temperatur abgekühlt,
 die unter dem Fließpunkt des Fettsäureglykolesters liegt,
 jedoch höher ist als eine Temperatur, bei der eine na-
 10 türliche Kristallisation praktisch nicht erfolgt. Bei
 einer solchen Temperatur wird der Lösung ein Keimbildner
 zugesetzt, wodurch sich die zur Herbeiführung des ge-
 wünschten Kristallwachstums erforderlichen Fettsäure-
 glykolesterkeime bilden. Je nach der gewünschten Kon-
 15 zentration des hochkonzentrierten Perliermittels wird
 die Anzahl an Keimen in geeigneter Weise gewählt. Die
 Temperatur, bei der praktisch keine natürliche Kristalli-
 sation erfolgt, ist diejenige Temperatur, bei der ohne
 Zusatz eines Keimbildners praktisch kein Fettsäureglykol-
 20 ester-kristallkeim vorliegt. Wenn in der Keimbildungs-
 stufe der Fettsäureglykolester in einer zur Bildung der
 gewünschten hochkonzentrierten Dispersion ausreichenden
 Menge verwendet wird, läßt sich der gewünschte gute
 Perlglanz nicht erreichen.

25 Erfindungsgemäß verwendbare Fettsäureglykolester sind
 bei Raumtemperatur fest. Die bevorzugten Fettsäureglykol-
 ester entsprechen der folgenden allgemeinen Formel:



worin X für Wasserstoff oder eine C_{14} - bis C_{24} -Acyl-
 gruppe steht, R eine C_{13} - bis C_{23} -Alkylgruppe darstellt
 und $n = 1$ bis 3.

35

- 1 Erfindungsgemäß verwendbare Netzmittel sind anionische, nicht-ionische und/oder ampholytische Netzmittel. Beispiele für verwendbare anionische Netzmittel sind höhere Fettsäuresalze, Polyoxyethylenalkylethersulfate, α -Olefin-
- 5 sulfonate, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, N-Acylglutamate, Fettsäurealkylolamidpolyglykoethersulfosuccinate und Fettsäurealkylpolyglykoethersulfosuccinate.

- Beispiele für verwendbare nicht-ionische Netzmittel sind
- 10 Laurinsäurediethanolamid, Kokosnußfettsäurediethanolamide, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenalkylenether und Alkyldimethylaminoxide.

- Beispiele für verwendbare ampholytische Netzmittel sind
- 15 Alkyldimethylcarboxymethylammoniumbetaine, Alkylcarboxymethylimidazoliniumbetaine und N-(N'-Acylaminoalkyl)-N-hydroxyalkylaminocarbonsäuren.

- Erfindungsgemäß verwendbare Keimbildner sind Verbindungen
- 20 mit ausreichend (vielen) festen Oberflächen, die eine Antriebskraft für die Keimbildung bilden. Beispiele für bevorzugte Keimbildner sind Natriumsulfat, Ammoniumchlorid, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Natriumbenzoat, Natriumcitrat, Natriumacetat,
- 25 Calciumacetat, Natriumchlorid und Kaliumchlorid.

- Erfindungsgemäß einsetzbare niedrigkonzentrierte Dispersionen enthalten neben 0,1 - 5, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-% an Fettsäureglykolester(n) 3 - 35, vorzugsweise
- 30 10 - 30 Gew.-% Netzmittel und 0,1 - 10, vorzugsweise 0,5 - 5 Gew.-% Keimbildner.

- Erfindungsgemäß wird die hochkonzentrierte wäßrige Lösung mit dem darin in hoher Konzentration gelösten Perlier-
- 35 mittel einer niedrigkonzentrierten Dispersion der be-

- 1 schriebener Art einverleibt, worauf das Gemisch gealtert wird.

- Die hochkonzentrierte wäßrige Lösung enthält 6 - 45,
5 vorzugsweise 6 - 35 Gew.-% an Fettsäureglykolester(n)
und 15 - 60, vorzugsweise 15 - 50 Gew.-% Netzmittel.

- Die Alterungstemperatur liegt unter dem Fließpunkt des
(der) jeweiligen Fettsäureglykolester(s), sie gestattet
10 jedoch ein gleichmäßiges Kristallwachstum. Im Falle von
Ethylenglykoldistearat erfolgt die Alterung vorzugsweise
bei einer Temperatur von 62 - 68°C.

- Um ein gleichmäßiges Kristallwachstum in der Alterungs-
15 stufe sicherzustellen, wird die hochkonzentrierte Lösung
der niedrigkonzentrierten Lösung in einer Weise einver-
leibt, daß keine drastische Änderung der Alterungstempla-
tur und Flüssigkeitszusammensetzung stattfindet. Während
der Zugabe (der hochkonzentrierten wäßrigen Lösung) wird
20 die niedrigkonzentrierte Dispersion vorzugsweise in gut
fließfähigem Zustand gehalten. Die Keime wachsen mit Zu-
gabe der hochkonzentrierten Lösung, wobei man die ge-
wünschte Dispersion, in der die gewünschten Perliermittel
großer Teilchengröße, beispielsweise einer Teilchengröße
25 von etwa 5 - 50 µm, in hoher Konzentration dispergiert
sind, erhält.

- Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch gegebenenfalls
stehengelassen und dann einer Alterung unterworfen. Ist
30 die Alterungstemperatur höher als der Fließpunkt des
Fettsäureglykolesters, kommt es zum Aufschmelzen des
Perliermittels und folglich nicht mehr zu dem gewünsch-
ten Kristallwachstum. Wenn andererseits die Alterungs-
temperatur niedriger ist, z.B. 15°C oder mehr unter dem
35 Fließpunkt des Fettsäureglykolesters liegt, stellt sich

1 infolge vorzeitiger Verfestigung der zugesetzten hoch-
konzentrierten Perliermittellösung das gewünschte
Kristallwachstum höchstwahrscheinlich nicht ein, was zu
einem Verlust an Perlglanz führt.

5

Die gealterte Dispersion wird dann abgekühlt, d.h. einer
zweiten Abkühlung unterworfen, um die gewünschte hoch-
konzentrierte Perliermitteldispersion zu gewinnen. Die
Endkonzentration an Perliermittel in der Dispersion be-
10 trägt vorzugsweise 5 - 30 Gew.-%.

Typische Beispiele für in der hochkonzentrierten Lösung
verwendbare Fettsäureglykolester und Netzmittel entspre-
chen den bereits im Zusammenhang mit der niedrigkon-
15 zentrierten Dispersion angegebenen Fettsäureglykolestern
und Netzmitteln. Bei Verwendung nicht-ionischer Netz-
mittel sollten in der hochkonzentrierten wäßrigen Lösung
jedoch vorzugsweise solche eines HLB-Werts von etwa
13 oder mehr verwendet werden. Der bevorzugte Gehalt an
20 Fettsäureglykolester in der wäßrigen Lösung beträgt
6 - 35 Gew.-%. Wenn die Konzentration an Fettsäureglykol-
ester in der wäßrigen Lösung über 45 Gew.-% liegt,
geliert die Flüssigkeit. Dies führt dazu, daß bei Zugabe
der hochkonzentrierten wäßrigen Lösung das Kristallwachs-
25 tum unter Verschlechterung des Perlglanzes ungleichmäßig
erfolgt. Wenn andererseits die Konzentration an Netz-
mittel unter 15 Gew.-% oder über 60 Gew.-% liegt, kommt
es ebenfalls zu einer Gelierung der Flüssigkeit und
ungleichmäßigem Kristallwachstum bei Zugabe der hoch-
30 konzentrierten wäßrigen Lösung. Auch in diesem Falle
geht der Perlglanz verloren.

Wenn ein anionisches Netzmittel, z.B. ein α -Olefin-
sulfonat, Polyoxyethylenalkylethersulfat, Alkylsulfonat
35 oder Alkylsulfat (als Netzmittelbestandteil) verwendet

1 wird, besitzt das Dreikomponentensystem aus Netzmittel,
Fettsäureglykolester und Wasser selbst beim Erwärmen des
Gemischs auf eine Temperatur über dem Fließpunkt des
Fettsäureglykolesters eine extrem hohe Viskosität. In
5 diesen Fällen wird der hochkonzentrierten Lösung vorzugs-
weise ein die Viskosität senkendes Mittel, in der Regel
in einer Menge von 0 - 15 Gew.-%, zugesetzt, damit die
Viskosität der hochkonzentrierten Lösung auf 12 Pa.s
bei 80°C oder weniger, vorzugsweise 6 Pa.s bei 80°C
10 oder weniger, abnimmt. Auf diese Weise können die Kri-
stalle während der Alterung gleichmäßiger wachsen. Bei-
spiele für solche Mittel zur Senkung der Viskosität
sind Kaliumchlorid, EDTA-2Na, Polyethylenglykol, Metha-
crysäureesterpolymerisate, Natriummalat, Natrium-
15 thionat, Propylenglykol und Butylenglykol.

Erfindungsgemäß erhält man ein Perliermittel, das nach
dem Einarbeiten in beispielsweise ein Shampoo diesem
Perlglanz verleiht, in Form einer hochkonzentrierten
20 Dispersion mit als Perlglanz verleihendem Mittel bzw.
Perliermittel einem Fettsäureglykolester, indem man
die hochkonzentrierte Fettsäureglykolesterlösung zu der
niedrigkonzentrierten Dispersion mit dem Fettsäure-
glykolester, d.h. dem darin dispergierten Keimdisper-
25 gierungsmittel zugibt, und mit anschließender Alterung, bei welcher
die Keime unter Bildung des Perliermittels einer großen
Teilchengröße wachsen. Somit wird also die konzentrierte
Dispersion vorher zubereitet und dann bei Raumtemperatur
zu beispielsweise einem Shampoo verarbeitet. Auf diese
30 Weise erhält man dann ein Shampoo mit Perlglanz. Im Ver-
gleich zu dem bekannten Verfahren mit Kristallisations-
stufe für das Perliermittel läßt sich im Rahmen des er-
findungsgemäßen Verfahrens eine Menge Energie einsparen,
da man auf das Erwärmen und Kühlen der Kristallisations-
35 stufe verzichten und darüber hinaus die Produktionskapa-

8 12

1 zität erhöhen kann.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

5

Beispiele 1 bis 18 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

10 Wäßrige Lösungen mit Perliermitteln und Netzmitteln werden zur Bildung homogener Lösungen auf die in Tabelle I angegebenen Temperaturen erwärmt und dann auf die in Tabelle III angegebenen Temperaturen abgekühlt (erste Kühlung). Danach wird den Lösungen zur Bildung von Perliermittelkristallen als Keimen ein Keimbildner, d.h.

15 Zitronensäure, zugesetzt. Auf diese Weise erhält man niedrigkonzentrierte Dispersionen.

Es werden folgende Netzmittel verwendet:

20 Beispiele 1 bis 11 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3:
3/1-Gemisch aus Natriumpolyoxyethylenlaurylethersulfat mit durchschnittlich 3 Molen an addiertem Ethylenoxid und Kokosnußfettsäurediethanolamid.

25 Beispiele 12 bis 18:
2/1/1-Gemisch aus Natrium- α -Olefinsulfonat einer durchschnittlichen Kohlenstoffzahl von 14, Natriumpolyoxyethylenlaurylethersulfat mit durchschnittlich 3 Molen an addiertem Ethylenoxid und Kokosnußfettsäurediethanol-

30 amid.

10 13

1

TABELLE I

	<u>Perliermittel</u>	<u>Erwärmungstemperatur (°C)</u>
5	Ethylenglykoldistearat	80
	Ethylenglykolmonostearat	80
	Ethylenglykoldibehenirat	90

10

Die Mengen an den in den niedrigkonzentrierten Disper-
sionen enthaltenen Bestandteilen sind in Tabelle III
angegeben.

15

Danach werden den erhaltenen niedrigkonzentrierten
Dispersionen hochkonzentrierte Lösungen der in Tabelle III
angegebenen gewichtsprozentualen Zusammensetzung, die vor-
her auf eine Temperatur von 80 - 95°C erwärmt worden
20 waren, einverleibt. Während der Zugabe werden die
Temperaturen der niedrigkonzentrierten Dispersionen oder
der Gemische aus niedrigkonzentrierten Dispersionen und
hochkonzentrierten Lösungen innerhalb der in Tabelle II
angegebenen Bereiche gehalten.

25

TABELLE II

	<u>Perliermittel</u>	<u>Temperatur (°C)</u>
30	Ethylenglykoldistearat	62 - 68
	Ethylenglykolmonostearat	57 - 63
	Ethylenglykoldibehenirat	70 - 76

35

- 1 Die hochkonzentrierten Lösungen werden derart zugegeben,
daß die Konzentrationssteigerung an Perliermittel in den
Dispersionen 1%/min oder weniger beträgt.
- 5 Nach beendeter Zugabe der hochkonzentrierten Lösungen
werden die erhaltenen Dispersionen zur Alterung 10 min
lang bei den angegebenen Temperaturen belassen. Die in
den hochkonzentrierten Lösungen verwendeten Perliermittel
entsprechen den Perliermitteln in den niedrigkonzentrier-
10 ten Dispersionen.

Die hochkonzentrierten Perliermitteldispersionen werden
dann abgekühlt (zweite Kühlung), worauf die erhaltenen
Perliermittel wie folgt bewertet werden (die Ergebnisse
15 der Bewertung finden sich in Tabelle III):

Kristallteilchengröße und Häufigkeit:

Die Teilchengrößen der Kristalle werden durch Ausmessen
der langen Durchmesser von 500 in den gebildeten Disper-
20 sionen dispergierten Teilchen unter Verwendung eines
Phasenkontrastmikroskops ermittelt. Die Häufigkeiten er-
rechnen sich aus den Teilchengrößenverteilungen.

Perlglanz:

- 25 Die hochkonzentrierten Perliermitteldispersionen werden
derart in eine 17 gew.-%ige wäßrige Lösung von Natrium-
polyoxyethylenlaurylethersulfat eingetragen, daß die
Perliermittelkonzentration 2 Gew.-% beträgt. Der erreich-
te Perlglanz wird visuell wie folgt bewertet:
- 30 o - hervorragend
x - schlecht.

Die in Tabelle III und (in der später folgenden)
Tabelle IV verwendeten Abkürzungen werden wie folgt
35 identifiziert:

- 1 LES-Na: Natriumpolyoxyethylenlaurylethersulfat mit
durchschnittlich 3 Molen an addiertem
Ethylenoxid;
- 5 AOS-Na: Lineares Natrium- α -olefinsulfonat einer durch-
schnittlichen Kohlenstoffzahl von 14;
- CNS: 2-Alkyl-N-carboxyethyl-N-hydroxyethyl-
imidazoliniumbetain;
- 10 CDE: Kokosnußfettsäurediethanolamid
- Amphoterer Polymerisat 1: Handelsprodukt Yukaformer AM-75WH
der Mitsubishi Yuka Fine
15 Chemicals Co., Ltd.;
- Amphoterer Polymerisat 2: Yukaformer AM-75W der Mitsubishi
Yuka Fine Chemicals Co., Ltd.;
- 20 PEG 6000: Polyethylenglykol eines durchschnittlichen
Molekulargewichts von 6000.

25

30

35

TABELLE III

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Vergleichsbeispiel	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zusammensetzung der niedrigkonzentrier- ten Dispersion (%):											
Ethylenglykol- distearat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	5,0	0,1	2,0
Ethylenglykol- monostearat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylenglykol- dibehenirat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Netzmittel	15	15	15	15	15	15	15	15	35	3	20
Zitronensäure (Keimbildner)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0	0,1	3,0
reines Wasser	← Rest →										
Kühltemperatur (°C)	← 50-60 → 60-50 30-40 50-60										
Zusammensetzung der hochkonzentrierten Lösung (%):											
1. Perliermittel											
Ethylenglykol- distearat	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Ethylenglykol- monostearat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylenglykol- dibehenirat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Netzmittel											
LES-Na	45	45	45	45	20	20	20	45	20	20	20
AOS-Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CNS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyoxyethylen- nonylphenylether	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13
Polyoxyethylen- laurylether	-	-	-	-	-	-	-	-	40	30	-
CDE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3. Mittel zur Ver- ringerung der Viskosität											
Kaliumchlorid	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dinatriumethylen- diamintetraacetat	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Natriummalat	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-
Natriumthionat	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-
Propylenglykol	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
Amphoterer Polymerisat 1	-	-	-	-	-	7	-	-	-	2	-
" 2	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-
PEG 2000	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-
4. reines Wasser	← Rest →										
Viskosität (Pas bei 80°C)	8	11	10	8	0,4	4	3	8	0,05	0,03	1,5
Hochkonz. wäßrige Glanzmitteldisper- sion											
Konzentration an Perliermittel (%)	20	10	10	20	10	10	20	20	20	20	10
Kristallteilchen- größe (µm)	5-30	5-30	5-30	10-40	5-20	5-20	5-30	5-40	5-30	5-20	5-20
Häufigkeit (%) des Perliermittels	85 oder mehr	85 oder mehr	90 oder mehr	85 oder mehr	90 oder mehr	90 oder mehr	90 oder mehr	80 oder mehr	85 oder mehr	90 oder mehr	90 oder mehr
Perlglanz	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

17
14

3617306

TABELLE III (Fortsetzung)

Beispiel	12	13	14	15	16	17	18	-	-	-
Vergleichsbeispiel	-	-	-	-	-	-	-	1	2	3
Zusammensetzung der niedrigkonzentrier- ten Dispersion (%):										
Ethylenglykol- distearat	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	6,0	0,05
Ethylenglykol- monostearat	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylenglykol- dibehenirat	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Netzmittel	15	15	15	15	15	15	15	15	35	3
Zitronensäure (Keimbildner)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0	0,1
reines Wasser	← Rest →									
Kühltemperatur (°C)	50-60	60-70	←		50-60	→		60-65	30-40	
Zusammensetzung der hochkonzentrierten Lösung (%):										
1. Perliermittel										
Ethylenglykol- distearat	-	-	30	30	6	45	20	60	30	30
Ethylenglykol- monostearat	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylenglykol- dibehenirat	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Netzmittel										
LES-Na	20	20	-	-	55	25	35	18	20	20
AOS-Na	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-
CNS	-	-	-	45	-	-	-	-	-	-
Polyoxyethylen- nonylphenylether	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyoxyethylen- laurylether	-	-	-	-	-	18	-	13	-	-
CDE	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
3. Mittel zur Ver- ringerung der Viskosität										
Kaliumchlorid	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
Dinatriumethylen- diamintetraacetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Natriummalat	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
Natriumthionat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propylenglykol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amphoterer Polymerisat 1	7	-	-	-	9	-	5	-	-	-
" 2	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-
PEG 2000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4. reines Wasser										
Viskosität (Pas bei 80°C)	3	2	10	9	0,5	10	11	20	0,4	0,4
Hochkonz. wäßrige Glanzmitteldisper- sion										
Konzentration an Perliermittel (%)	10	20	10	10	5	30	10	10	10	10
Kristalliteilchen- größe (µm)	5-20	5-30	5-30	5-30	5-20	5-40	5-30	5-50	5-50	5-50
Häufigkeit (%) des Perliermittels	90 oder mehr	90 oder mehr	85 oder mehr	85 oder mehr	95 oder mehr	80 oder mehr	80 oder mehr	50 oder weni- ger	50 oder weni- ger	50 oder weni- ger
Perlglanz	0	o	o	o	o	o	o	x	x	x

ORIGINAL INSPECTED

1 Beispiele 19 bis 37

Wäßrige Lösungen mit Perliermitteln und Netzmitteln werden auf die in Tabelle IV angegebenen Temperaturen erwärmt, um homogene Lösungen zu bilden. Danach werden
5 sie auf die in Tabelle IV angegebenen Temperaturen abgekühlt (erste Kühlung). Nun werden die Lösungen zur Bildung von Perliermittelkeimen mit einem Keimbildner, nämlich Natriumbenzoat, versetzt. Auf diese Weise erhält man niedrigkonzentrierte Dispersionen. In den Beispielen
10 27 und 29 erfolgt der Keimbildnerzusatz bei einer Temperatur von 30 - 40°C.

In den verschiedenen Beispielen werden folgende Netzmittel verwendet:

15

Beispiele 19 bis 31:

3/1-Gemisch aus Natriumpolyoxyethylenlaurylethersulfat mit durchschnittlich 3 Molen an addiertem Ethylenoxid und Kokosnußfettsäurediethanolamid.

20

Beispiele 32 bis 37:

2/1/1-Gemisch aus Natrium- α -olefinsulfonat mit durchschnittlich 14 Kohlenstoffatomen, Natriumpolyoxyethylenlaurylethersulfat mit durchschnittlich 3 Molen an addiertem
25 Ethylenoxid und Kokosnußfettsäurediethanolamid.

TABELLE IV

Perliermittel	Erwärmungs- temperatur (°C)	Zugabetempera- tur (°C) für den Keimbildner
30 <u>Ethylenglykoldistearat</u>	80	20 - 30
Ethylenglykolmonostearat	80	20 - 30
Ethylenglykoldibehenirat	90	30 - 40

35

ORIGINAL 11.11.1970

19
46

3617306

- 1 Die hochkonzentrierten Perliermittellösungen gemäß
Tabelle V werden den in der geschilderten Weise zube-
reiteten niedrigkonzentrierten Dispersionen zugesetzt,
worauf die Gemische gemäß Beispielen 1 bis 18 gealtert
5 werden. Hierbei erhält man die gewünschten hochkonzen-
trierten Perliermitteldispersionen.

Die in der geschilderten Weise durchgeführte Bewertung
ergibt die in Tabelle V angegebenen Ergebnisse.

10

Die Abkürzung "AS-Na" in Tabelle V steht für Natrium-
laurylsulfat.

15

20

25

30

35

ORIGINAL DOCUMENT

20
TABELLE V

3617306

Beispiel	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
<u>Zusammensetzung der niedrigkonzentrierten Dispersion (%):</u>										
Perliermittel	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	5,0	0,1
Netzmittel	15	15	15	15	15	15	15	15	35	3
Keimbildner	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	10,0	0,3
reines Wasser	← Rest →									
<u>Zusammensetzung der hochkonzentrierten Perliermittellösung (%):</u>										
<u>1. Perliermittel</u>										
Ethylenglykoldistearat	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Ethylenglykolmonostearat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylenglykol-dibehenirat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>2. Netzmittel</u>										
LES-Na	45	45	45	45	20	20	20	45	20	20
AOS-Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As-Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>3. Mittel zur Erniedrigung der Viskosität:</u>										
Kaliumchlorid	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dinatriummethyldiamin-tetraacetat	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Butylenglykol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Natriummalat	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-
Natriumthionat	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-
Propylenglykol	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
amphoterer Polymerisat 1	-	-	-	-	-	7	-	-	7	7
amphoterer Polymerisat 2	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-
PEG 6000	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-
<u>4. reines Wasser</u>										
Viskosität (Pas bei 80°C)	← Rest →									
	8	11	10	8,9	0,4	4	3	8	4	4
<u>Hochkonzentrierte Perliermitteldispersion</u>										
Konzentration an Perliermittel (%)	20	10	10	20	10	10	20	20	20	20
Kristallteilchengröße (µm)	5-30	5-30	5-30	10-40	5-20	5-20	5-30	5-40	5-30	5-30
Häufigkeit (%) des Perliermittels	85 oder mehr	85 oder mehr	90 oder mehr	85 oder mehr	90 oder mehr	95 oder mehr	90 oder mehr	85 oder mehr	90 oder mehr	90 oder mehr
Perlglanz	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

ORIGINAL INCORPORATED

21
18

TABELLE V (Fortsetzung)

3617306

Beispiel	29	30	31	32	33	34	35	36	37
<u>Zusammensetzung der niedrigkonzentrierten Dispersion (%):</u>									
Perliermittel	2,0	0,7	1,0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Netzmittel	20	15	15	15	15	15	15	15	15
Keimbildner	3,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
reines Wasser	← Rest →								
<u>Zusammensetzung der hochkonzentrierten Perliermittellösung (%):</u>									
<u>1. Perliermittel</u>									
Ethylenglykoldistearat	30	30	30	30	30	-	-	40	30
Ethylenglykolmonostearat	-	-	-	-	-	30	-	-	-
Ethylenglykoldibehenirat	-	-	-	-	-	-	30	-	-
<u>2. Netzmittel</u>									
LES-Na	20	20	20	-	-	20	20	25	20
AOS-Na	-	-	-	20	-	-	-	-	-
As-Na	-	-	-	-	20	-	-	-	-
<u>3. Mittel zur Erniedrigung der Viskosität:</u>									
Kaliumchlorid	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dinatriummethyldiamintetraacetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Butylenglykol	-	10	5	-	-	-	-	-	-
Natriummalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Natriumthionat	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propylenglykol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
amphoterer Polymerisat 1	-	-	3	-	7	7	-	4	7
amphoterer Polymerisat 2	7	-	-	7	-	-	7	-	-
PEG 6000	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>4. reines Wasser</u>									
Viskosität (Pas bei 80°C)	← Rest →								
	3	0,5	1	5	3	2	5	11	4
<u>Hochkonzentrierte Perliermitteldispersion</u>									
Konzentration an Perliermittel (%)	10	10	20	10	10	10	10	30	10
Kristallteilchengröße (µm)	5-20	5-20	5-30	5-20	5-20	5-20	5-20	5-40	5-20
Häufigkeit (%) des Perliermittels	9 oder mehr	90 oder mehr	95 oder mehr	95 oder mehr	95 oder mehr	95 oder mehr	95 oder mehr	80 oder mehr	90 oder mehr
Perlglanz	o	o	o	o	o	o	o	o	o

1 Vergleichsbeispiele 4 und 5

Entsprechend Beispiel 24 werden niedrigkonzentrierte
 5 Perliermitteldispersionen zubereitet. Während die Dis-
 ersionen auf den in Tabelle VI angegebenen Temperaturen
 gehalten werden, wird den niedrigkonzentrierten Disper-
 sionen die hochkonzentrierte Perliermittellösung des
 Beispiels 24 einer Temperatur von 80°C zugesetzt, worauf
 die Gemische gealtert werden. Hierbei erhält man hoch-
 10 konzentrierte Perliermitteldispersionen. Nach dem Ab-
 kühlen werden die erhaltenen hochkonzentrierten Perlier-
 mitteldispersionen entsprechend Beispiel 24 bewertet.
 Die hierbei erhaltenen Ergebnisse finden sich in
 Tabelle VI.

15

TABELLE VI

	Vergleichsbeispiel	4	5
20	Alterungstemperatur (°C)	57	73
	<u>Hochkonzentrierte Perlier- mitteldispersion</u>		
25	Konzentration des Perlier- mittels (%)	10	10
	Kristallteilchengröße (µm)	5 - 50	5 - 50
	Häufigkeit (%)	50 oder we- niger	50 oder we- niger
	Perlglanz	X*	X

30

X*: Es ist festes Perliermittel zu sehen.

35

